



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11003892 A**(43) Date of publication of application: **06.01.99**

(51) Int. Cl.

H01L 21/3213**H01L 21/3065****H01L 21/3205**(21) Application number: **09167909**(71) Applicant: **RICOH CO LTD**(22) Date of filing: **11.08.97**(72) Inventor: **SATO SHINJI**(54) **MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

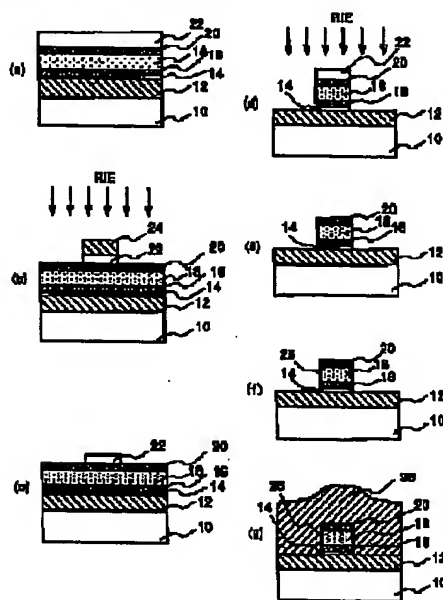
of low resistance and high reliability.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper wiring of low resistance and high reliability by preventing surface oxidation of the copper wiring etc., and easily burying interlayer films between wiring layers, and decreasing absolute steps.

SOLUTION: An insulating film 12, a titan film 14 and a titan nitride film 16 as a first barrier film, a copper film 18, a titan nitride film 20 as a second barrier film, and a silicon nitride film 22 as a film for forming an etching mask are sequentially laminated on a silicon substrate 10, and a photoresist 24 is coated thereon, and a wiring pattern is formed by a photolithography technique, and the silicon nitride film 22 is etched using the photoresist 24 as an etching mask to form an etching mask 22. After the photoresist 24 is removed by ashing wiring layer is formed by etching using the etching mask 22, and the etching mask 22 is removed by etching, and immersed in a benzotriazol liquid to form a Cu-BTA (benzotriazole) compound 26 at the sidewall of the copper film 18. And an interlaminar insulating film 28 is formed to obtain the copper wiring



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3892

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	P I		
H 0 1 L	21/3213	H 0 1 L	21/88	D
	21/3065		21/302	F
	21/3205		21/88	R

(21) 出願番号	特願平9-167909	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月11日	(72) 発明者	佐藤 新治 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

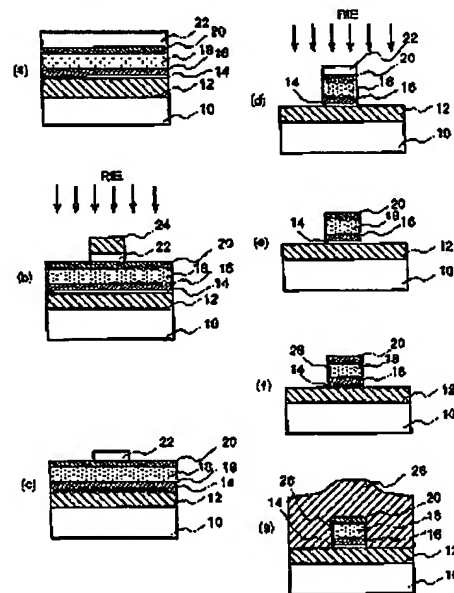
審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全 11 頁)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 銅配線の表面酸化等を防止するとともに、層間膜の配線層間への埋め込みを容易とし、絶対段差を低減することにより、低抵抗で高信頼な銅配線を備えるようにする。

【解決手段】 シリコン基板10上に絶縁膜12、第1のバリア膜としてのチタン膜14および窒化チタン膜16、銅膜18、第2のバリア膜としての窒化チタン膜20、エッチングマスク形成用の膜としての窒化シリコン膜22を順次積層形成した後、その上にフォトレジスト24を塗布し、フォトリソグラフィ技術により配線パターンを形成し、このフォトレジスト24をエッチングマスクとして窒化シリコン膜22をエッチングし、エッチングマスク22を形成する。フォトレジスト24をアッシング除去した後、配線層をエッチングマスク22を用いてエッチングして形成し、エッチングマスク22をエッチング除去し、ベンゾトリアゾール液に浸すことにより銅膜18の側壁にCu-BTA化合物26を形成する。そして、その全面に層間絶縁膜28が形成することにより、低抵抗で高信頼な銅配線とすることができる。



(2)

特開平11-3892

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に銅を配線材料として用いた素子を形成する半導体装置の製造方法であって、

前記基板上に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜上に第1のバリア膜、銅膜、第2のバリア膜を順次積層形成する工程と、

前記第2のバリア膜上にエッチングマスク形成用の膜を形成する工程と、

前記エッチングマスク形成用の膜上に感光剤を塗布する工程と、

前記感光剤を選択的に露光して所定の配線パターンを感光剤に形成する工程と、

配線パターンが形成された前記感光剤をマスクとして前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程と、

前記感光剤を除去する工程と、

前記エッチングマスクを用いて前記第1のバリア膜と銅膜と第2のバリア膜とをエッチングして配線層を形成する工程と、

前記エッチングマスクを除去する工程と、

前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および並散を防止する層を形成する工程と、

前記配線層全体を覆う保護膜を形成する工程と、

を少なくとも有することを特徴とする半導体装置の製造方法、

【請求項2】 半導体基板上に銅を配線材料として用いた素子を形成する半導体装置の製造方法であって、

前記基板上に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜上に第1のバリア膜、銅膜、第2のバリア膜を順次積層形成する工程と、

前記第2のバリア膜上にエッチングマスク形成用の膜を形成する工程と、

前記エッチングマスク形成用の膜上に感光剤を塗布する工程と、

前記感光剤を選択的に露光して所定の配線パターンを感光剤に形成する工程と、

配線パターンが形成された前記感光剤をマスクとして前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程と、

前記感光剤を除去する工程と、

前記エッチングマスクを用いて前記第1のバリア膜と銅膜と第2のバリア膜とをエッチングして配線層を形成する工程と、

前記エッチングマスクと前記第2のバリア膜とを除去する工程と、

前記銅の配線層の上面および側壁に酸化および並散を防止する層を形成する工程と、

前記配線層全体を覆う保護膜を形成する工程と、

を少なくとも有することを特徴とする半導体装置の製造方法、

2

【請求項3】 前記第1のバリア膜および第2のバリア膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、窒化チタン、窒化タンタム、窒化チタンタンタム、タンタム、ニオブ、窒化ニオブ、アルミニウム、タンタル、窒化タンタルのいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項4】 前記エッチングマスク形成用の膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化シリコンのいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項5】 前記エッチングマスク形成用の膜と前記第2のバリア膜とが異なる膜種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項6】 前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程で、前記第2のバリア膜を残すようにしたことを特徴とする請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項7】 前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程で用いられるエッチングガスは、 $C_nH_mF_{(2n+2-m)}$ で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1、請求項2または請求項6に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項8】 前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程で用いられるエッチング条件は、前記エッチングマスク形成用の膜のエッチング速度よりも前記第2のバリア膜のエッチング速度の方を遅くしたことを特徴とする請求項1、請求項2、請求項6または請求項7に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項9】 前記エッチングマスクを用いて前記第1のバリア膜、第2のバリア膜および銅膜をエッチングして配線層を形成する工程で用いられるエッチングガスは、塩素を含むガスであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項10】 前記エッチングマスクを除去する工程で用いられるエッチングガスは、 $C_nH_mF_{(2n+2-m)}$ で表される化合物が含まれていることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項11】 前記エッチングマスクと前記第2のバリア膜とを除去する工程で用いられるエッチングガスは、六フッ化硫黄が含まれていることを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項12】 前記エッチングマスクを除去する工程で用いられるエッチング条件は、前記エッチングマスクの膜のエッチング速度よりも前記第2のバリア膜のエッチング速度を遅くしたことを特徴とする請求項1または請求項10に記載の半導体装置の製造方法、

【請求項13】 前記エッチングマスクと前記第2のバリア膜とを除去する工程で用いられるエッチング条件は、

(3)

特開平11-3892

3

前記エッチングマスク形成用の膜のエッチング速度と前記第2のバリア膜のエッチング速度とをほぼ等しくしたことを特徴とする請求項2または請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程は、前記配線層表面をガス雰囲気中で処理することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程は、前記配線層表面を溶液処理することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程は、前記配線層中に不純物を注入することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造方法に係り、さらに詳しくは、半導体基板上に銅を配線材料として用いた素子を形成する半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、半導体基板上に多数の素子や配線を高密度に形成したIC、LSIあるいは超LSI等の集積回路が製造されている。この種の半導体装置において、更なる高速化や大容量化を実現するためには、集積度を上げる必要があった。ところが、この高集積化に伴う配線幅の減少は、高抵抗化につながることから、配線材料としてはできるだけ抵抗の小さなものを使用することが望ましい。このため、最近では、アルミニウムなどに代えて低抵抗材料である銅を配線材料として用いた半導体装置が提案されている。

【0003】そこで、図5の(a)～(c)には、銅を配線材料として用いた場合の従来の半導体装置の製造工程の一部が示されている。ここでは説明を簡略化するために、トランジスタ部分の形成方法についての説明は省略する。

【0004】図5(a)に示されるように、シリコン基板50上には、トランジスタ部分と配線層とを分離するため、CVD(Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長)法により絶縁膜52が形成される。そして、その絶縁膜52上には、スパッタリング法によりチタン膜(Ti)54が形成され、その上に反応性スパッタリング法またはRTA(Rapid Thermal Anneal)法により窒化チタン膜(TiN)56が形成され、さらにその上にはスパッタリング法またはCVD法により銅膜(Cu)58が形成されていた。

【0005】つぎに、図5(b)に示されるように、銅膜(Cu)58上に1.0μm程度のフォトレジスト6

4

0を塗布し、これをフォトリソグラフィ技術により所望の配線パターンに形成した後、これをエッチングマスクとして反応性イオンエッチング(RIE)法によりエッチングすることにより、配線層を形成していた。この反応性イオンエッチングを行う際に用いるエッチングガスとしては、例えば、四塩化シリコン(SiCl₄)と窒素(N₂)とアルゴン(Ar)とが用いられていた。また、シリコン基板50の温度は、エッチングにより生成される銅の塩化物の蒸気圧が低く、エッチング速度が遅いため300°C程度としていた。そして、フォトレジスト60を酸素アッシング法により除去した後、図5(c)に示されるように、配線層の間を埋め込む層間膜としての絶縁膜62が形成されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の半導体装置の製造方法にあっては、フォトレジスト60を酸素アッシングで除去する工程と、絶縁膜62を形成する工程とによって、銅膜58の電気抵抗が上昇するという不都合があった。これは、アッシングに用いる酸素プラズマまたはオゾンにより銅膜58の表面が酸化されることと、プラズマCVD法等により絶縁膜62を形成する際に、高温の酸素雰囲気中または酸素プラズマによって銅の酸化物が形成されることによると思われる。すなわち、銅の酸化物(例えば、Cu₂O、CuO)は電気抵抗が高く、アルミナ(酸化アルミニウム: Al₂O₃)と違って銅の酸化は内部へ拡散して促進されることから、配線幅が微細化により細くなる傾向に加えて、銅の酸化が進むと一気に全体の配線抵抗が上昇するという不都合があった。

【0007】そこで、銅配線の酸化を防止するため、種々の方法が提案されている。例えば、①特開昭63-174336号公報によれば、銅配線の表面に酸化防止膜を形成する方法が提案されているが、この方法は銅表面の酸化についてしか考慮していないため、側壁からの酸化が起こり易く、また配線層の絶縁層が厚くなって層間絶縁膜の埋め込みが難しくなるという不都合があった。

【0008】また、②特開昭62-290150号、特開昭63-73645号、特開昭63-156341号、特開平6-275620号、特開平6-275621号、特開平6-130743号などの公報によれば、銅配線の表面のみならず、側壁からの酸化をも防止するため、銅配線形成後に基板全体に酸化防止膜を成膜するという方法が提案されている。しかし、これらの方法では、上述したようなアッシング時における酸化が考慮されていないため実用的ではなく、また、銅配線を形成した後に酸化防止膜を形成するので微細なパターンには適用できず、さらに、層間膜の埋め込みが難しくなるという不都合があった。

【0009】そこで、これらの各手法ではアッシング時に必ず銅膜の酸化が引き起こされることから、③水素を

(4)

特開平11-3892

5

含む雰囲気中で熱処理を加えることにより、アッシング時に酸化した酸化銅を還元して銅膜とする方法も提案されている。しかしながら、この方法では、水系が銅膜中に拡散侵入して ($\text{Cu}, \text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$) の反応によって銅 (Cu) に還元されるが、これと同時に水蒸気が発生するため、発生した水蒸気によって銅膜中に気泡や亀裂が発生して、膜質を劣化させるという不都合があった。

【0010】そこで、アッシング時に酸化が起こらないようにするため、例えば、④特開平6-244181号公報によれば、銅の上面の酸化を防止する膜上に別の構成要素の膜を成膜し、まず、この膜をレジストでパターンニングしてハードマスクを形成し、レジスト除去後に前記ハードマスクにより銅膜層膜をパターンニングして、その上部に層間絶縁膜を形成する方法が提案されている。しかし、この方法では、アッシング時の酸化を防止することほけても、ハードマスクを形成することによって配線パターン間の膜厚が厚くなるため、埋め込みに必要な層間膜の膜厚も厚くなってしまいう不都合があった。すなわち、層間膜の膜厚が厚くなると接続孔の深さが深くなり、その接続孔を形成するためのエッチングに要する時間が長くなるため、スループットが低下し、寸法制御性も悪くなる。また、配線パターンの膜厚が厚くなると、層間膜形成時において配線間にボイド (Void) と称される空洞が発生し易くなる。さらに、配線パターンの膜厚が厚くなると、絶対段差が増加するため、層間膜を形成しても平坦化することが難しくなり、上層配線になればなるほど露光が難しくなるという不都合があった。

【0011】本発明は、かかる従来技術の有する不都合に鑑みてなされたもので、銅配線の酸化を防止するとともに、銅から絶縁物への拡散や銅に対する不純物の拡散を防止し、層間膜を配線間に適正に埋め込むことにより上層配線における露光時の絶対段差を低減し、低抵抗で高信頼な銅配線を備えた半導体装置の製造方法を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1に記載の発明は、半導体基板上に銅を配線材料として用いた素子を形成する半導体装置の製造方法であって、前記基板上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に第1のバリア膜、銅膜、第2のバリア膜を順次積層形成する工程と、前記第2のバリア膜上にエッチングマスク形成用の膜を形成する工程と、前記エッチングマスク形成用の膜上に感光剤を塗布する工程と、前記感光剤を選択的に露光して所定の配線パターンを感光剤に形成する工程と、配線パターンが形成された前記感光剤をマスクとして前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程と、前記感光剤を除去する工程と、前記エッチングマスクを用い

6

て前記第1のバリア膜と銅膜と第2のバリア膜とをエッチングして配線層を形成する工程と、前記エッチングマスクを除去する工程と、前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程と、前記配線層全体を覆う保護膜を形成する工程と、を少なくとも有するものである。

【0013】これによれば、絶縁膜上に第1のバリア膜、銅膜、第2のバリア膜を順次積層形成し、これをエッチングして配線層を形成することにより、銅膜の上下面をバリア膜で酸化等から保護することができる。このエッチングにより配線層を形成する場合は、フォトレジストのような感光剤を直接エッチングマスクとして使用せず、エッチングマスク形成用の膜をパターンニングする際に感光剤を用いてエッチングマスクを形成し、このエッチングマスク (ハードマスクとも称される) でエッチングを行うため、感光剤を除去する際に用いられるアッシングによる銅の酸化を防止することができる。また、このエッチングマスクは、エッチングで配線層を形成した後に除去されるため、配線パターンの総膜厚が増加しないことから、配線間へ保護膜を埋め込む際の埋め込み特性が損なわれず、ボイド等の発生を抑えることができる。その上、エッチングマスクを厚く構成することができるため、配線層のエッチング条件のマージンを大きく取ることが可能となる。さらに、埋め込みに必要な保護膜の膜厚を薄くすることができるため、接続孔の深さが浅くなり、エッチングに要する時間が短くなってスループットが向上し、その接続孔の寸法制御性も良好となる。また、配線パターンの膜厚が低減されれば、絶対段差を小さくすることができるため、上層配線の露光条件のマージンを大きく取ることができる。このように、酸化等が確実に防止できる銅配線を半導体基板上に形成することができるため、低抵抗で高信頼な半導体装置を製造することができる。

【0014】請求項2に記載の発明は、半導体基板上に銅を配線材料として用いた素子を形成する半導体装置の製造方法であって、前記基板上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に第1のバリア膜、銅膜、第2のバリア膜を順次積層形成する工程と、前記第2のバリア膜上にエッチングマスク形成用の膜を形成する工程と、前記エッチングマスク形成用の膜上に感光剤を塗布する工程と、前記感光剤を選択的に露光して所定の配線パターンを感光剤に形成する工程と、配線パターンが形成された前記感光剤をマスクとして前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程と、前記感光剤を除去する工程と、前記エッチングマスクを用いて前記第1のバリア膜と銅膜と第2のバリア膜とをエッチングして配線層を形成する工程と、前記エッチングマスクと前記第2のバリア膜とを除去する工程と、前記銅の配線層の上面および側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程と、前記配線層全体を覆う

(5)

特開平11-3892

7

8

保護膜を形成する工程と、を少なくとも有するものである。

【0015】これによれば、上記した請求項1に記載の発明の作用に加えて、配線層をエッチングマスクを用いてエッチングして形成した後、エッチングマスクとともに第2のバリア膜も除去される。このため、配線層の膜をさらに薄くすることが可能となり、配線層間を埋め込む保護膜の埋め込み特性が一層良好となるとともに、保護膜の膜厚を薄くすることができ、接続孔の深さが浅くなってエッチングに要する時間が短くなり、スループットを向上させて、接続孔の寸法制御性を良好にすることができる。また、配線層の膜厚が低減されれば、絶対段差が一層小さくなり、上層配線の露光条件のマージンをさらに大きく取ることができる。このように、酸化等が確実に防止可能な銅配線を半導体基板上に形成することができるため、低抵抗で高信頼な半導体装置を製造することができる。

【0016】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法において、前記第1のバリア膜および第2のバリア膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、窒化チタン、窒化タングステン、窒化チタンタングステン、タングステン、ニオブ、窒化ニオブ、アルミニウム、タンタル、窒化タンタルのいずれかであることを特徴とする。

【0017】これによれば、銅配線の酸化を防止する材質により第1のバリア膜および第2のバリア膜が形成されているため、これらのバリア膜によって銅配線の酸化を確実に防止することができる。

【0018】請求項4に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスク形成用の膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコンのいずれかであることを特徴とする。

【0019】これによれば、エッチングマスクが形成される膜は、いわゆるハードマスクを構成する材質から成るため、エッチングマスクを除去する際のアッシングが不要となり、アッシング時における銅膜の酸化を防止することができる。また、エッチングマスクを形成する際のエッチング時に第2のバリア膜との間でエッチング選択比の取り易い材質とすることで、エッチングマスクを確実に形成できるようにしている。

【0020】請求項5に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスク形成用の膜と前記第2のバリア膜とが異なる膜種であることを特徴とする。

【0021】これによれば、エッチングマスク形成用の膜と第2のバリア膜とを異なる膜種で形成するようにしたため、エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する際にエッチング選択比を取ることが可能となり、エッチングマスクを確実に形成す

ることができる。

【0022】請求項6に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程で、前記第2のバリア膜を残すことを特徴とする。

【0023】これによれば、フォトリソ等露光剤をマスクとしてエッチングマスク形成用の膜をエッチングする際に、その下の第2のバリア膜までオーバーエッチングすることによって確実にエッチングマスクを形成することができる。その際、第2のバリア膜を残すようにエッチングするため、露光剤をアッシング除去しても銅膜の酸化を防止することができる。

【0024】請求項7に記載の発明は、請求項1、請求項2または請求項6に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程で用いられるエッチングガスは、 $C_nH_mF(2n+2-m)$ で表される化合物を含むことを特徴とする。

【0025】これによれば、エッチングマスク形成用の膜をエッチングする際に、 $C_nH_mF(2n+2-m)$ で表される化合物を含むエッチングガスを用いるため、エッチングマスク形成用の膜を確実にパターニングしてエッチングマスクを形成することができる。

【0026】請求項8に記載の発明は、請求項1、請求項2、請求項6または請求項7に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する工程で用いられるエッチング条件は、前記エッチングマスク形成用の膜のエッチング速度よりも前記第2のバリア膜のエッチング速度の方を遅くしたことを特徴とする。

【0027】これによれば、エッチング条件として、エッチングマスク形成用の膜をエッチングする速度よりも第2のバリア膜のエッチング速度の方を遅くしたため、第2のバリア膜を残してエッチングマスク形成用の膜を確実にパターニングしてエッチングマスクを形成することができる。

【0028】請求項9に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスクを用いて前記第1のバリア膜、第2のバリア膜および銅膜をエッチングして配線層を形成する工程で用いられるエッチングガスは、塩素を含むガスであることを特徴とする。

【0029】これによれば、配線層を形成する工程でエッチングする際に、塩素を含むガスを用いることにより、 $(CFCl_3)$ の蒸気圧が他のガス（例えば、 F_2 、 Cl_2 ）などの銅ハロゲン化合物の蒸気圧より高いため、銅配線を確実に形成することができる。

【0030】請求項10に記載の発明は、請求項1に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマ

50

スクを除去する工程で用いられるエッチングガスは、 $C_nH_mF_{(2n+2-m)}$ で表される化合物が含まれていることを特徴とする。

【0031】これによれば、エッチングマスクを除去する工程において、 $C_nH_mF_{(2n+2-m)}$ で表される化合物が含まれたエッチングガスを用いてエッチングすることにより、第2のバリア膜を残してエッチングマスクを確実に除去することができる。

【0032】請求項11に記載の発明は、請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスクと前記第2のバリア膜とを除去する工程で用いられるエッチングガスは、六フッ化硫黄が含まれていることを特徴とする。

【0033】これによれば、エッチングマスクと第2のバリア膜とを除去する工程において、六フッ化硫黄(CF_6)が含まれるエッチングガスを用いてエッチングすることにより、エッチングマスクと第2のバリア膜とを確実に除去することが可能となる。そして、エッチングマスクと第2のバリア膜とが確実に除去されると、配線層全体の膜厚を薄くすることができ、保護膜等による配線間の埋め込みが適正に行われ、配線間にボイドが生じ難くなる。また、埋め込みに必要な保護膜の膜厚を薄くなると、接続孔の深さが浅くなり、エッチングに要する時間が短くなってスルーブットを向上させることができ、接続孔の寸法制御性も良好となる。また、配線層の膜厚が低減されれば、絶対段差を小さくすることができるため、上層配線の露光条件のマージンを大きく取ることができる。

【0034】請求項12に記載の発明は、請求項1または請求項10に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスクを除去する工程で用いられるエッチング条件は、前記エッチングマスクの膜のエッチング速度よりも前記第2のバリア膜のエッチング速度を遅くしたことを特徴とする。

【0035】これによれば、エッチング条件として、エッチングマスクのエッチング速度よりも第2のバリア膜のエッチング速度の方を遅くしたため、第2のバリア膜を残してエッチングマスクのみを確実にエッチングして除去することができる。

【0036】請求項13に記載の発明は、請求項2または請求項11に記載の半導体装置の製造方法において、前記エッチングマスクと前記第2のバリア膜を除去する工程で用いられるエッチング条件は、前記エッチングマスク形成用の膜のエッチング速度と前記第2のバリア膜のエッチング速度とをほぼ等しくしたことを特徴とする。

【0037】これによれば、エッチング条件として、エッチングマスク形成用の膜のエッチング速度と第2のバリア膜のエッチング速度とをほぼ等しくしたことにより、エッチングマスクと第2のバリア膜とを確実に除去

することができる。

【0038】請求項14に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程は、前記配線層表面をガス雰囲気中で処理することを特徴とする。

【0039】これによれば、配線層表面をガス雰囲気中で処理することにより、銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成することができる。

【0040】請求項15に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置の製造方法において、前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程は、前記配線層表面を溶液処理することを特徴とする。

【0041】これによれば、配線層表面を溶液処理することにより、銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成することができる。

【0042】請求項16に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の半導体装置において、前記銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成する工程は、前記配線層中に不純物を注入することを特徴とする。

【0043】これによれば、配線層中に不純物を注入することにより、銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成することができる。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係る半導体装置の製造方法の実施の形態を図面に基いて説明する。

【0045】（実施の形態1）図1には、実施の形態1に係る半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。図1(a)において、シリコン基板10上には、トランジスタ部分と配線層とを分離するための絶縁膜12がCVD(Chemical Vapor Deposition)法により形成される。

【0046】つぎに、絶縁膜12上には、第1のバリア膜としてのチタン膜(Ti)14と窒化チタン膜(TiN)16とが形成される。ついで、その窒化チタン膜(TiN)16上に銅膜(Cu)18が形成され、その上に第2のバリア膜としての窒化チタン(TiN)20が順次形成される。ここで、チタン膜(Ti)14は、スパッタリング法またはCVD法により形成され、また、窒化チタン膜(TiN)20は、窒素雰囲気中での反応性スパッタリング法または窒素を含む原料ガスを用いたCVD法により形成され、また、銅膜(Cu)18は、スパッタリング法またはCVD法により形成される。この銅膜18は、純銅に限定されるものではなく、若干の他元素を含むものでも良く、また銅合金であっても良い。

【0047】この時の上記各膜厚は、ここではチタン膜(Ti)14を150オングストローム、窒化チタン膜

(7)

特開平11-3892

11

(TiN) 16を8000オングストローム、銅膜(Cu) 18を5000オングストローム、窒化チタン膜20を800オングストロームとして形成したが、必ずしもこれらの膜厚に限定されるものではない。また、後の工程でエッチングマスクとされるエッチングマスク形成用の膜としては、ここでは窒化シリコン膜(SiN) 22が形成され、その膜厚は3000オングストローム程度とする。

【0048】このようにして、シリコン基板10上に絶縁膜12、第1のバリア膜〔チタン膜(Ti) 14、窒化チタン膜(TiN) 16〕、銅膜(Cu) 18、第2のバリア膜〔窒化チタン膜(TiN) 20〕、エッチングマスク形成用の膜〔窒化シリコン膜(SiN) 22〕を順次積層形成した後、図1(b)に示されるように、窒化シリコン(SiN) 22上に1.0 μ m程度の厚さにフォトリソist 24を塗布して、フォトリソグラフィ技術を用いて所望の配線パターンを形成する。

【0049】そして、反応性イオンエッチング(RIE)法によりフォトリソist 24をマスクとして前記エッチングマスク形成用の膜〔窒化シリコン膜(SiN) 22〕をエッチングし、これによりエッチングマスク22を形成する。この時のエッチングガスとしては、CF₄とH₂とを用いて、反応性イオンエッチングによりエッチングする。その場合のガス流量は、CF₄が25(SCCM)であり、H₂が15(SCCM)である。また、エッチング時の高周波電力を400(W)とし、ガス圧力を5(mTorr)としたとき、ハードマスクである窒化シリコン(SiN) 22と窒化チタン膜(TiN) 20のエッチング速度比は、SiN/TiN=6となる。このため、窒化シリコン(SiN) 22を確実にパターンニングするためには、オーバーエッチングを行っても窒化チタン膜(TiN) 20が無くなるため、第2のバリア膜である窒化チタン膜(TiN) 20を残して窒化シリコン(SiN) 22をエッチングして確実にエッチングマスクを形成することができる。

【0050】つぎに、図1(c)に示されるように、フォトリソist 24がアッシングにより除去される。この時、銅膜(Cu) 18の表面には、第2のバリア膜である窒化チタン(TiN) 20が覆っているため、酸化しない。

【0051】つぎに、図1(d)に示されるように、反応性イオンエッチング(RIE)法により窒化シリコン膜(SiN) 22をエッチングマスクとして、窒化チタン膜(TiN) 20〜チタン膜(Ti) 14までをエッチングすることにより配線を形成する。この時のエッチングガスとしては、塩素(Cl₂)と四塩化シリコン(SiCl₄)と窒素(N₂)とアルゴン(Ar)とが用いられる。そして、ここでのガス流量は、塩素(Cl₂)が25(SCCM)、四塩化シリコン(SiCl₄)が25(SCCM)、窒素(N₂)が100(SCCM)、アルゴ

12

ン(Ar)が50(SCCM)としている。また、エッチング時の高周波電力は400(W)とし、圧力を15(mTorr)としている。また、シリコン基板の温度は、エッチングにより生成される銅の塩化物の蒸気圧が低く、エッチング速度が遅いため300°C程度とする。この場合、ハードマスクである窒化シリコン(SiN) 22と銅(Cu)、および窒化チタン膜(TiN) 20とのそれぞれのエッチング速度比は、SiN/TiN=10、SiN/Cu=10としている。

【0052】つぎに、図1(e)に示されるように、上述したエッチングマスク形成用の膜〔窒化シリコン膜(SiN) 22〕を除去する。このとき、エッチングガスとしては、CF₄とH₂とを用い、反応性イオンエッチングによりエッチングを行った。その場合のガス流量は、CF₄が25(SCCM)、H₂が15(SCCM)である。また、高周波電力は400(W)とし、圧力を5(mTorr)としたとき、ハードマスクである窒化シリコン(SiN) 22と窒化チタン膜(TiN) 20のエッチング速度の比は、SiN/TiN=6としたため、第2のバリア膜である窒化チタン膜(TiN) 20を残してエッチングマスク形成用の膜〔窒化シリコン(SiN) 22〕のみを確実に除去することができる。このように、エッチングマスク形成用の膜は、最終的に除去されるため、エッチングマスク形成用の膜の膜厚を厚く形成することができるため、配線パターン形成時のエッチング条件のマージンを広げることができる。

【0053】つぎに、図1(f)では、ベンゾトリアゾール(BTA)を含んだ溶液に半導体装置を形成するシリコンウエハを浸すようにする。このとき、銅膜(Cu) 18の表面(側壁)には不溶性のCu-BTA化合物26が形成されることから、銅の酸化を防止するバリア層を形成することができる。

【0054】つぎに、図1(g)に示されるように、配線層間を埋め込むと同時に配線層を保護する保護膜としての層間絶縁膜28が形成される。

【0055】以上説明したように、実施形態1によれば、銅膜(Cu) 18の表面は、Cu-BTA化合物26により覆われているため、配線内部まで酸化されず、抵抗上昇を起こさないようにすることができる。

【0056】また、ここではエッチングマスク〔窒化シリコン(SiN) 22〕を除去するため、配線層全体の膜厚を薄くすることができ、層間絶縁膜28の配線間への埋め込み特性が損なわれることがなくなり、配線間にボイドが生じ難くなる。さらに、配線層全体の膜厚が薄くなると、埋め込みに必要な層間膜の膜厚を薄くすることができるため、接続孔の深さが浅くなり、エッチングに要する時間が短くなって、スルーボットを向上させることができ、接続孔の寸法制御性も良くなる。また、ハードマスクである窒化シリコン(SiN) 22を最終的に除去するので、ハードマスクを厚く形成することが可

13

能であり、配線パターン形成時のエッチング条件（ハードマスクと配線層の選択比）のマージンを大きくとることができる。また、上述したように配線の総膜厚が低減されれば絶対段差が小さくなるため、上層の配線の露光条件のマージンを広げることができる。

【0057】（実施の形態2）つぎに、本発明の実施の形態2を図2に基いて説明する。ここで、前述した実施の形態1と同一若しくは同等の構成部分については、同一の符号を付すとともにその説明を省略し若しくは省略するものとする。

【0058】図2に示される実施の形態2の半導体装置の製造工程は、図1（d）までは同じ工程であり、図1の（e）以降の工程を図2（a）～（c）で示したものである。このため、実施の形態2に特徴的な工程についてのみ図2を用いて説明する。

【0059】上述した図1（d）において、エッチングマスク22を用いて窒化チタン膜（TiN）20～チタン膜（Ti）14までをエッチングした後、図2（a）に示されるように、エッチングマスク22と第2のバリア膜である窒化チタン膜（TiN）20とをRIEにより同時にエッチング除去する点に実施の形態2の特徴がある。このエッチングマスク22と第2のバリア膜20とをエッチング除去する際に用いるエッチングガスとしては、ここでは六フッ化硫黄（SF₆）が含まれたガスを用いている。また、そのエッチング条件としては、エッチングマスク22と第2のバリア膜20とのエッチング速度がほぼ等しくなるように、材質を選択するようにする。

【0060】上述のようにして、エッチングマスク22と第2のバリア膜20とを同時に除去した後、ベンゾトリアゾール（BTA）を含んだ溶液にシリコンウエハを浸すことにより、図2（b）に示されるように、銅膜（Cu）18の表面（上面と側壁）にCu-BTA化合物26を形成することができ、これによって銅膜18の表面が酸化されないように保護するバリア層が形成される。

【0061】つぎに、図2（c）に示されるように、配線層間を埋め込むと同時に配線層を保護する保護膜としての層間絶縁膜28が形成される。

【0062】以上説明したように、実施の形態2によれば、銅膜（Cu）18の表面（上面と側壁）がCu-BTA化合物26により覆われるため、配線内部まで酸化されることがなくなり、抵抗上昇を起こさないようにすることができる。また、エッチングマスク22と第2のバリア膜20とを除去するようにしたため、配線層の膜厚をさらに薄くすることが可能となり、層間絶縁膜28の配線間への埋め込み特性が良好となり、配線間にボイドが生じ難くなる。さらに、埋め込みに必要な層間膜の膜厚もさらに薄くできるため、接続孔の深さが浅くなり、エッチングに要する時間が短くなってスループット

(8)

特開平11-3892

14

を一層向上させることができ、接続孔の寸法制御性も良好となる。

【0063】また、実施の形態2の場合も、ハードマスクを最終的に除去するため、ハードマスクを厚く形成することが可能であり、配線パターン形成時のエッチング条件（ハードマスクと配線層とのエッチング選択比）のマージンを大きくとることができる。

【0064】また、実施の形態2の場合は、配線層の総膜厚が一層低減して絶対段差を小さくすることができるため、上層配線の露光条件のマージンを広げることができる。

【0065】（実施の形態3）つぎに、本発明の実施の形態3を図3に基いて説明する。ここで、前述した実施の形態1及び2と同一若しくは同等の構成部分については、同一の符号を付すとともにその説明を省略し若しくは省略するものとする。

【0066】図3に示される実施の形態3の半導体装置の製造工程は、図1（e）までは同じ工程であり、図1の（f）以降の工程を図3（a）、（b）で示したものである。このため、実施の形態3に特徴的な工程についてのみ図3を用いて説明する。

【0067】上述した図1（e）において、エッチングマスク形成用の膜を除去した後、図3（a）に示されるように、前記配線層表面をガス雰囲気中で処理することにより、酸化及び拡散を防止するバリア層を形成する点に実施の形態3の特徴がある。この配線層表面をガス雰囲気中で処理する際に用いるガスとしてはシラン（SiH₄）が含まれたガスを用いる。基板を300℃程度に加熱し、真空容器中でシランガスを流すことによって銅とシランガスが固相-気相反応を起こし表面に薄い銅のケイ化物30が形成される。これによって銅膜18の表面が酸化されないように保護するバリア層が形成される。

【0068】つぎに、図3（b）に示されるように、配線層間を埋め込むと同時に配線層を保護する保護膜としての層間絶縁膜28が形成される。

【0069】以上説明したように、実施の形態3によれば、銅膜（Cu）18の表面がケイ化物により覆われるため、配線内部まで酸化されることがなくなり、抵抗上昇を起こさないようにすることができる。また、銅の配線層の表面に酸化及び拡散を防止する層を形成するのにガス雰囲気中で処理を行うのでエッチングマスク形成用の膜の除去工程と連続して真空容器中で行えるので、自然酸化膜の形成を妨げるので、さらに抵抗値の上昇を抑制することができる。

【0070】なお、上述の実施の形態3では、エッチングマスク22のみを除去した方法を示したが、実施の形態2のようにエッチングマスク22と第2のバリア膜20とを同時に除去した方法でもよく、これに限定するものではない。

50

15

【0071】また、雰囲気処理するガスとして、シランを示したがこれに限定するものではない。例えば、ジシランでも良い。

【0072】また、ガス雰囲気処理によって形成される物質として銅のケイ化物を示したが銅の酸化を防止するようなものであればよく、これに限定するものではない。

【0073】（実施の形態4）つぎに、本発明の実施の形態4を図4に基づいて説明する。ここで、前述した実施の形態1、2及び3と同一若しくは同等の構成部分については、同一の符号を付するとともにその説明を省略し若しくは省略するものとする。

【0074】図4に示される実施の形態4の半導体装置の製造工程は、図1（e）までは同じ工程であり、図1の（f）以降の工程を図4（a）、（b）で示したものである。このため、実施の形態4に特徴的な工程についてのみ図4を用いて説明する。

【0075】上述した図1（e）において、エッチングマスク形成用の膜を除去した後、図4（a）に示されるように、イオン注入法により前記配線層の側壁にシリコン（Si）を注入し、酸化及び拡散を防止するバリア層を形成する点に実施の形態4の特徴がある。なお、このとき、配線層が形成された半導体基板をシリコンの注入方向に対して垂直ではなく約5°程度の角度に傾け、かつ回転させる。これによって、シリコンは配線の側壁にもごく表面に注入される。

【0076】そのつぎに、酸素または窒素雰囲気中で熱処理を行うことにより銅のケイ化物32となり銅膜18の表面が酸化または窒化され、さらにバリア性が向上する。

【0077】つぎに、図4（b）に示されるように、配線層間を埋め込むと同時に配線層を保護する保護膜としての層間絶縁膜28が形成される。

【0078】以上説明したように、実施の形態4によれば、銅膜（Cu）18の表面がケイ化物により覆われるため、配線内部まで酸化されることがなくなり、抵抗上昇を起こさないようにすることができる。

【0079】なお、上述の実施の形態4では、エッチングマスク22のみを除去した方法を示したが、実施の形態2のようにエッチングマスク22と第2のバリア膜20とを同時に除去した方法でもよく、これに限定するものではない。

【0080】また、注入するイオン種として、シリコンを示したがこれに限定するものではない。

【0081】また、イオン注入によって形成される物質として銅のケイ化物を示したが銅の酸化を防止するようなものであればよく、これに限定するものではない。

【0082】なお、上述した各実施の形態では、第1のバリア膜としてスパッタリング法によりチタン膜（Ti）14と窒素雰囲気中での反応性スパッタリング法に

(9)

特開平11-3892

16

より、窒化チタン膜（TiN）16を、第2のバリア膜として窒素雰囲気中での反応性スパッタリング法により窒化チタン膜（TiN）20を示したが、銅の酸化を防止するようなものであればよく、窒化チタンに限定されるものではない。これ以外の材質としては、例えば、窒化シリコン、酸窒化シリコン、窒化チタン、窒化タングステン、窒化チタンタングステン、タングステン、クロム、ニオブ、窒化ニオブ、アルミニウム、タンタル、窒化タンタルであっても良い。

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に係る半導体装置の製造方法によれば、感光剤を除去する際にアッシングによる銅の酸化を防止することができるとともに、配線層の膜厚を薄く形成できるので、保護膜の配線層への埋め込み特性が損なわれず、ボイド等の発生を抑え、配線層のエッチング条件のマージンを大きく取ることが可能となる。また、埋め込みに必要な保護膜の膜厚を薄くすることができるので、接続孔の深さが浅くなり、エッチングに要する時間が短くなってスループットを向上させることができ、接続孔の寸法制御性が良好となる。さらに、配線層の膜厚が低減するので、絶対段差が小さくなり、上層配線の露光条件のマージンを大きく取ることができる。このように、低抵抗で高信頼な銅配線を形成することができる。

【0084】請求項2に係る半導体装置の製造方法によれば、上記した請求項1に記載の効果に加えて、配線層の膜を一層薄くすることができるので、配線層を覆う保護膜の埋め込み特性が良好となり、保護膜の膜厚を薄くことができ、接続孔の深さが浅くなってエッチングに要する時間が短くなり、スループットを向上させることができ、接続孔の寸法制御性が良好となる。また、配線層の膜厚が低減されると、絶対段差が一層小さくなり、上層配線の露光条件のマージンをさらに大きく取ることができる。このように、低抵抗で高信頼な銅配線を形成することができる。

【0085】請求項3に記載の半導体装置の製造方法によれば、銅配線の酸化を防止する材質により第1のバリア膜および第2のバリア膜が形成されているので、銅配線の酸化をこれらのバリア膜によって確実に防止することができる。

【0086】請求項4に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチングマスクを形成する膜は、いわゆるハードマスクを構成する材質で構成されているので、エッチングマスクを除去する際のアッシングが不要となり、アッシング時に銅膜が酸化されるのを防止することができ、エッチングマスクを形成する際のエッチング時に第2のバリア膜との間でエッチング選択比の取り易い材質とし、確実にエッチングマスクを形成することができる。

【0087】請求項5に記載の半導体装置の製造方法に

50

(10)

特開平11-3892

17

よれば、エッチングマスク形成用の膜と第2のバリア膜とを異なる膜種で形成するようにしたので、エッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成する際にエッチング選択比を取ることが可能となり、エッチングマスクを確実に形成することができる。

【0088】請求項6に記載の半導体装置の製造方法によれば、第2のバリア膜を残すようにエッチングマスク形成用の膜をエッチングしてエッチングマスクを形成するので、感光剤をアッシングにより除去しても銅膜を酸化させないようにすることができる。

【0089】請求項7に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチングマスク形成用の膜をエッチングする際に、 $C_nH_mF(2n+2-m)$ で表される化合物を含むエッチングガスを用いるので、エッチングマスク形成用の膜を確実にパターンニングしてエッチングマスクを形成することができる。

【0090】請求項8に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチング条件として、エッチングマスク形成用の膜をエッチングする速度よりも第2のバリア膜のエッチング速度の方を遅くしたので、第2のバリア膜を残してエッチングマスク形成用の膜を確実にパターンニングしてエッチングマスクを形成することができる。

【0091】請求項9に記載の半導体装置の製造方法によれば、配線層を形成する工程で用いられるエッチングガスは、塩素を含むガスを用いるようにしたので、銅配線の酸化を防止し、さらに層間膜の埋め込み特性に影響を及ぼさず、低抵抗で高信頼性な銅配線を有することができる。

【0092】請求項10に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチングマスクを除去する工程において、 $C_nH_mF(2n+2-m)$ で表される化合物が含まれたエッチングガスを用いてエッチングするようにしたので、第2のバリア膜を残してエッチングマスクを確実に除去することができる。

【0093】請求項11に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチングマスクと第2のバリア膜とを除去する工程において、六フッ化硫黄(CF₆)が含まれるエッチングガスを用いてエッチングするようにしたので、エッチングマスクと第2のバリア膜とを確実に除去することが可能となる。

【0094】請求項12に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチング条件として、エッチングマスクのエッチング速度よりも第2のバリア膜のエッチング速度の方を遅くしたので、第2のバリア膜を残してエッチングマスクのみを確実にエッチングして除去することがで

18

きる。

【0095】請求項13に記載の半導体装置の製造方法によれば、エッチング条件として、エッチングマスク形成用の膜のエッチング速度と第2のバリア膜のエッチング速度とをほぼ等しくしたので、エッチングマスクと第2のバリア膜とを確実に除去することができる。

【0096】請求項14に記載の半導体装置の製造方法によれば、配線層表面をガス雰囲気中で処理するようにしたので、銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成することができる。

【0097】請求項15に記載の半導体装置の製造方法によれば、配線層表面を溶液処理するようにしたので、銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成することができる。

【0098】請求項16に記載の半導体装置の製造方法によれば、配線層中に不純物を注入するようにしたので、銅の配線層の少なくとも側壁に酸化および拡散を防止する層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】実施の形態1に係る半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。

【図2】実施の形態2に係る半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。

【図3】実施の形態3に係る半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。

【図4】実施の形態4に係る半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。

【図5】従来の半導体装置の製造方法を説明する工程断面図である。

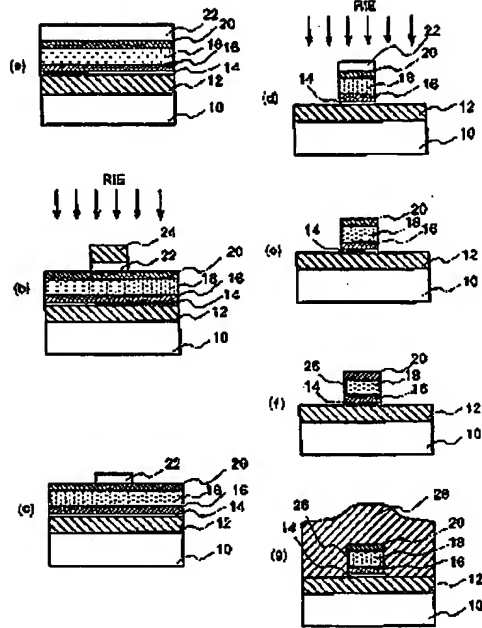
【符号の説明】

- 10 シリコン基板(半導体基板)
- 12 絶縁膜
- 14 チタン膜(第1のバリア膜の一部)
- 16 窒化チタン膜(第1のバリア膜の一部)
- 18 銅膜
- 20 窒化チタン膜(第2のバリア膜)
- 22 窒化シリコン(エッチングマスク形成用の膜、エッチングマスク)
- 24 フォトリソist(感光剤)
- 26 Cu-BTA化合物(酸化および拡散を防止する層)
- 28 層間絶縁膜(保護膜)
- 30 銅のケイ化物(酸化および拡散を防止する層)
- 32 銅のケイ化物(酸化および拡散を防止する層)

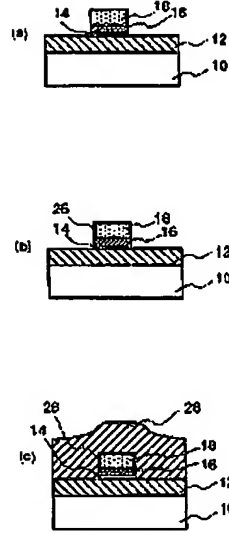
(11)

特開平11-3892

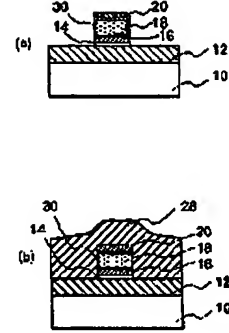
【図1】



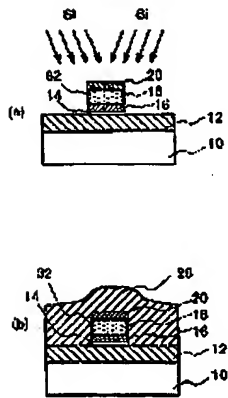
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

